

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
09/972158
10/09/01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11035765 A**

(43) Date of publication of application: **09.02.99**

(51) Int. Cl

C08L 27/16
C08L 71/00
H01M 10/40

(21) Application number: **09198820**

(22) Date of filing: **24.07.97**

(71) Applicant: **SHARP CORP**

(72) Inventor: **TAKADERA TSUTOMU**
NISHIMURA NAOTO
MITACHI TAKEHITO
MINATO KAZUAKI

**(54) SOLID POLYELECTROLYTE AND ITS
PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid polyelectrolyte excellent in ionic conductivity and mechanical strengths by incorporating a metal salt in a mixture comprising an ether polymer comprising ethylene oxide and/or propylene oxide and a fluoropolymer.

SOLUTION: A metal salt being desirably an Li salt (e.g. LiClO₄) is incorporated in a mixture comprising desirably 100 pts.wt. ether polymer (desirably a

crosslinked one) comprising ethylene oxide and/or propylene oxide and 10-100 pts.wt. fluoropolymer (e.g. polyvinylidene fluoride), desirably being soluble in a nonaqueous medium (e.g. propylene carbonate) and desirably being in the form of a nonaqueous solution. The polyelectrolyte is obtained by mixing the ether polymer with a solution obtained by dissolving the metal salt and the fluoropolymer in an organic solvent, solidifying the mixture by irradiation with an ionizing radiation and optionally removing the solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-35765

(43)公開日 平成11年(1999)2月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 27/16
71/00
H 01 M 10/40

識別記号

F I
C 08 L 27/16
71/00
H 01 M 10/40

B

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-198820

(22)出願日 平成9年(1997)7月24日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 高寺 勉

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(72)発明者 見立 武仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

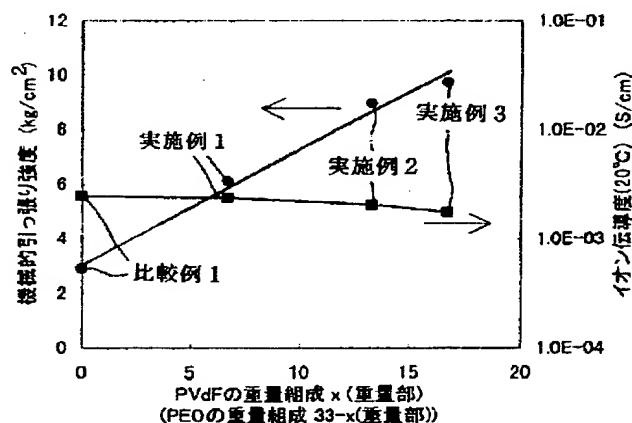
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 イオン伝導度と機械的強度に優れた高分子固体電解質とその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 エチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこれらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーとの混合ポリマーに金属塩を含有させたことを特徴とする高分子固体電解質により上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこれらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーとの混合ポリマーに金属塩を含有させたことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項 2】 フッ素系ポリマーが、エーテル系ポリマー 100 重量部に対して、10～100 重量部混合されてなる請求項 1 の高分子固体電解質。

【請求項 3】 混合ポリマーに非水溶液が含有されてなる請求項 1 又は 2 の高分子固体電解質。

【請求項 4】 金属塩が、リチウム塩からなる請求項 1～3 のいずれか 1 つの高分子固体電解質。

【請求項 5】 エーテル系ポリマーが、架橋体である請求項 1～4 のいずれかの高分子固体電解質。

【請求項 6】 フッ素系ポリマーが、非水溶液に可溶である請求項 3～5 のいずれかの高分子固体電解質。

【請求項 7】 フッ素系ポリマーが、ポリフッ化ビニリデンである請求項 6 の高分子固体電解質。

【請求項 8】 金属塩及びフッ素系ポリマーを有機溶媒に溶解し、得られた溶液にエチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこれらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマーを混合し、混合物に電離性放射線を照射することにより固化させ、所望により有機溶媒を除去することを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質とその製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、イオン伝導度と機械的強度に優れた高分子固体電解質とその製造方法に関する。本発明の高分子固体電解質は、電池等の電気化学素子、特に高エネルギー密度を有する二次電池に使用することが好適である。

【0002】

【従来の技術】電子機器、情報機器等の小型化、携帯化に伴って、軽量で、高電圧の二次電池の研究開発が進んでいる。中でも金属リチウム二次電池は軽量でかつ高エネルギー密度を有するため、前記機器の電源として最近非常に有望視されている。一般的にリチウム二次電池には、負極として金属リチウム、電解質としてリチウム塩を溶解した非水系電解液が用いられている。

【0003】しかしながら、上記金属リチウム二次電池では、充放電サイクルを繰り返すと、金属リチウム上に樹枝状の結晶（デンドライト）が生成し、内部短絡又はサイクル特性の劣化を引き起こすことが知られている。そこで、金属リチウムからなる負極の代わりとして、炭素材料等をホスト材料とし、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用した負極を用いたリチウムイオン二次電池が注目され、実際に使用されている。このリチウムイオン二次電池は、金属リチウム二次電池と比べて負極の理論容量は低いが、サイクル特性や信頼性に優れている。

【0004】一方、リチウム二次電池（金属リチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池を含む）は、一般的に電解質として有機電解液が用いられている。しかしながら、液体の電解質は、電池外部への液漏れや溶媒の揮発、電極物質の溶出等による電池の劣化等信頼性の問題、更には有機電解液は可燃性の有機溶媒を含むため、液漏れから引火する危険を有している。

【0005】そこで電池外部への液漏れがない無機材料や高分子材料からなる固体電解質を用いた電池が期待され

10 ている。特に高分子材料からなる固体電解質（以下、高分子固体電解質と称する）は、製造が比較的容易でコストが安く、その上軽量であるという特徴を有している。よって、高分子固体電解質は、薄型加工及び形状の多様性に優れた全固体型電池を提供できるため注目されている。

【0006】しかし、この高分子固体電解質は安全性が優れているものの、イオン伝導性が従来の有機電解液に比べて非常に低いのが問題となっている。現在、高分子固体電解質は、ポリエチレンオキシドやポリプロピレン 20 オキシド等のポリエーテル系ポリマーを含んだ高分子が多く用いられている。例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドの直鎖状高分子は結晶性高分子であるため、これら高分子と電解質塩からなる高分子固体電解質は、高温において良好なイオン伝導性を有するが、常温及びそれ以下の温度においてイオン伝導性がかなり低くなる。

【0007】イオン伝導性の低下の問題を解決するため、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等を樹型や網状に架橋することで無定形化させて得られる 30 無定形化ポリマーを用いることが知られている。しかし、これら無定形化ポリマーは、有機電解液に比べてイオン伝導度が低く、常温及びそれ以下の温度において、充分なイオン伝導性を有しているとは言い難い。

【0008】そこで、更にイオン伝導性を向上すべく、上記のイオン伝導性ポリマーに有機溶媒を、染みださない程度まで含有させたり、イオン伝導体の全体の抵抗を低くすべく、薄膜化がなされている。これらの高分子固体電解質を用いた全固体型電池は内部抵抗を抑えることが可能となる。しかし、上記のような網状に架橋させた 40 ポリマーは高分子固体電解質としてはイオン伝導性に優れてはいるが、機械的強度が非常に弱くなる。この結果電池に使用する際、電池作成時及び充放電時にかかる高分子固体電解質への圧力により高分子固体電解質が破損するという問題を新たに生じることとなった。

【0009】この問題を解決するために種々の高分子固体電解質が提案されている。例えば、特開昭 63-102104 号には、ポリエチレンオキシド等の高分子固体電解質をポリカーボネートやポリビニルクロライド等からなる高分子多孔質膜に含浸させた複合体が挙げられている。また、特開平 8-148163 号には、ガラスや

セラミックス等の絶縁性物質或いはイオン伝導性物質からなる粒子等を高分子固体電解質中に分散させた複合体が挙げられている。更に、特開平6-140051号や特開平6-150941号には、ポリビニルアルコールとポリエチレンオキシドとの混合ポリマーや、ビニルアルコールとエチレンオキシドから得られる共重合体が挙げられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの高分子固体電解質は、以下の問題がある。まず、高分子多孔質膜と高分子固体電解質との複合体は、イオン伝導のもととなる電解質成分が減少するためイオン伝導体としては抵抗が大きくなる。そのため、電池を作製した際に、電池容量の低下や内部抵抗の増大等を生じる恐れがあった。

【0011】また、機械的強度の高いガラスやセラミックス等の粒子等を高分子固体電解質中に分散させた複合体は、高分子固体電解質膜を均一に作製するために、分散させる粒子の粒子径等を揃える工程が別途必要となりコストが必要であった。更に、ポリビニルアルコールとポリエチレンオキシドとの混合ポリマーや、ビニルアルコールとエチレンオキシドから得られる共重合体からなる高分子固体電解質は、イオン伝導性、機械的強度に関しては良好である。しかし、ポリビニルアルコール中の水酸基はリチウムに対して活性なため、金属リチウム電池又はリチウムイオン電池に用いた場合、リチウムと水酸基との反応が起こり、ポリビニルアルコールを電池中で安定に存在させることが困難である。従って、この高分子固体電解質をもつ電極は、安定性、サイクル特性に問題があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決すべく本発明の発明者等は、鋭意研究を行った結果、以下のような方法により問題点を解決できることを見出し、本発明に至った。かくして、本発明によれば、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこれらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーとの混合ポリマーに金属塩を含有させたことを特徴とする高分子固体電解質が提供される。

【0013】また、本発明によれば、金属塩及びフッ素系ポリマーを有機溶媒に溶解し、得られた溶液にエチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこれらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマーを最適な温度にて混合し、混合物にその温度を維持したまま電離性放射線を照射することにより固化させ、所望により有機溶媒を除去することを特徴とする高分子固体電解質の製造方法が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における高分子固体電解質は、エチレンオキシド或いはプロピレンオキシド又はこ

れらの両者を構成成分とするエーテル系ポリマー、フッ素系ポリマー及び金属塩、必要によって非水溶液からなる。本発明で使用されるエーテル系ポリマーは、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを構成成分に含むポリマーであれば特に限定されない。例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの混合物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体（ブロック及びランダム共重合体のいずれでもよい）が挙げられる。更に、ポリシロキサンやポリフオスファゼン等からなる主鎖に、100～10000程度の低分子量、好ましくは100～1000程度の分子量のエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを側鎖として結合させた樹型ポリマーや、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドの構造を有したものを網状に架橋したポリマー（以下、網状架橋体ポリマーとも称する）等が挙げられる。

【0015】本発明では特に、ポリエチレンオキシド及び/又はポリプロピレンオキシドの構造を有した網状架橋体ポリマーをエーテル系ポリマーとして使用することが好ましい。例えば、重量平均分子量が20万以上のポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシドは、非水溶液（例えば、炭酸エステル系溶媒）中で50℃の熱を加えると粘度が急激に上昇することが知られている。しかしながら、一方で炭酸エステル系溶媒中にフッ素系ポリマーを溶解するにはある程度の熱が必要である。そのために、フッ素系ポリマーと上記高分子量ポリマーとが均一に混合された混合ポリマーを得ることが困難である。よって、必要な熱を加えても上記のような変化が顕著に見られず、かつ分解も起こらないエーテル系ポリマーを使用することが好ましい。つまり、炭酸エステル系溶媒中でフッ素系ポリマーと混合する時点でのエーテル系ポリマーは低分子量であることが好ましい。より好ましくは、このポリマーの重量平均分子量は、1000～50000の範囲である。

【0016】更に、電離性放射線の照射等の手段によりエーテル系ポリマーを固化させてもよい。この固化は、例えばエーテル系ポリマーを架橋させて分子量を増大させることで行っててもよい。なお、固化は、高分子固体電解質が所望の形状になるように、例えば支持体上に塗布した後に行なうことが好ましい。また、このエーテル系ポリマーを網状架橋体とすることにより、優れた機械的強度をもち、また、かなりの量の非水溶液を含有させても、非水溶液の浸み出しを防ぐことができる。そのため、常温でも優れたイオン伝導度を高分子固体電解質に付与させることができるので好ましい。従って、上記でも述べた通り、ポリエチレンオキシド及び/又はポリプロピレンオキシドの構造を有した網状架橋体ポリマーをエーテル系ポリマーとして使用することが好ましい。

【0017】本発明で使用されるフッ素系ポリマーは、

特定の有機溶媒に溶解し、かつ、可溶な温度がエーテル系ポリマーを分解又は重合等による急速な化学的変化を生じない温度範囲にあるポリマーであれば特に限定されない。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン等のホモポリマーが挙げられる。更に、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等から選択される複数種のモノマーを共重合、三元共重合等させたポリマーも含まれる。本発明では、ポリフッ化ビニリデンが、有機溶媒との溶解性及び金属塩との複合性がよいことから特に好ましい。更に、ポリフッ化ビニリデンの重量平均分子量は1万～100万の範囲がポリマーの機械的強度が高く、溶媒にも溶解しやすいため好ましい。特に好ましい重量平均分子量は、10万～50万の範囲である。

【0018】エーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーの重量組成は、エーテル系ポリマー100重量部に対して、フッ素系ポリマーが10～100重量部が好ましい。フッ素系ポリマーが10重量部より少ないと、機械的強度が十分に得られなく、一方、100重量部より多いとイオン伝導性がかなり低下するために好ましくない。本発明に使用される金属塩は、電池の電解質として使用しうる金属塩であれば特に限定されない。例えば、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドのリチウム塩($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドのリチウム塩($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$)、過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)、ホウフッ化ナトリウム(NaBF_4)、過塩素酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$)、ホウフッ化マグネシウム($\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$)等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0019】上記金属塩の重量組成は、混合ポリマー100重量部に対して、5～100重量部が好ましい。金属塩が5重量部より少ないと、固体電解質中のキャリアーイオンが少ないとイオン伝導度が小さくなるため好ましくなく、一方、100重量部より多いと、金属塩が十分に解離されないと共にガラス転移点の上昇により常温でのポリマーの結晶度がかなり高くなるので好ましくない。

【0020】上記混合ポリマーには、実用性に優れたイオン伝導度を実現する観点から、非水溶液を含ませることが好ましい。非水溶液としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(BL)、γ-バレロラクトン(VL)等の高誘電率溶媒、1,2-ジメトキシエタン(DME)、エトキ

シメトキシエタン(EME)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)、ジオキサン(DO)等の低粘度溶媒が挙げられる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。特に高誘電率溶媒である環状カーボネートと低粘度溶媒を所望の混合比で混合して用いることが、イオン伝導度を高くできるので好ましい。高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート及び/又はエチレンカーボネートの単独又は混合溶媒を使用することが、環境に与える影響を低減できるので好ましい。

【0021】また、低粘度溶媒の中でもジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)のような鎖状カーボネート系溶媒が好ましい。鎖状カーボネート系溶媒は、高分子固体電解質を全固体電池の電解質として用いたとき、金属リチウム、或いはリチウムイオンが挿入された炭素に対して安定性がよいからである。

【0022】非水溶液は、金属塩の濃度が、0.001～5.0モル/リットル、好ましくは0.05～2.0モル/リットルの範囲にになるように加えることが好ましい。0.001モル/リットルより少ないとキャリアーイオンの不足によりイオン伝導度が小さくなるため好ましくなく、5.0モル/リットルを超えると金属塩が解離せず、イオン伝導度を低下させることとなるため好ましくない。

【0023】また更に、混合ポリマーの重量組成が、非水溶液100重量部に対して、30～100重量部であることが好ましい。混合ポリマーの成分が30重量部より少ないと、非水溶液の浸み出しが生じたりして、所望の形状の高分子固体電解質を形成することが困難である。また、形成できたとしても、十分な機械的強度が得られない恐れがある。また、混合ポリマーの成分が100重量部より多いと、非水溶液を含有させることにより優れたイオン伝導度を得るという効果がなくなるので好ましくない。

【0024】本発明の高分子固体電解質の製造方法を以下で説明する。まず、フッ素系ポリマー及び金属塩を溶解することが可能な有機溶媒中に、フッ素系ポリマーと金属塩とを溶解する。ここで、フッ素系ポリマー及び金属塩が常温で溶解し難い場合は、加熱することにより十分溶解しておくことが好ましい。

【0025】フッ素系ポリマーが可溶な有機溶媒は、適当量の金属塩も可溶で、フッ素系ポリマーが溶解する温度まで昇温させてもあまり揮発せず、更に製膜後は容易に除去できる有機溶媒を用いることが好ましい。具体的には、上記非水溶液の他、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセチ

ルアセトン、シクロヘキサン、エチルメチルケトン、ジメチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチルフォスフオルアミド、ジエチルレントリアミン等が挙げられる。また、非水溶液を含有した高分子固体電解質を作製するときは、フッ素系ポリマーと金属塩を溶解しうる有機溶媒が、上記非水溶液のいずれかであることが好ましい。特に、電極に対して安定な溶媒を用いることが好ましい。

【0026】また、後の電離性放射線による固化のために、光重合開始剤を有機溶媒に加えてもよい。光重合開始剤としては、ベンゾイル類等のカルボニル化合物、硫黄化合物、オニウム塩類等が挙げられる。光重合開始剤は、エーテル系ポリマー100重量部に対して、0.1～5.0重量部使用することが好ましい。この後、両ポリマーに最適な温度に制御し、エーテル系ポリマーを混合する。この混合は素早く行うことが好ましい。

【0027】この混合物を基板上に塗布又は、型板上或いは密封容器内に注入し、上記最適温度下で電離性放射線を照射して混合物を固化させることにより高分子固体電解質を製造することができる。ここで混合物の固化は、エーテル系ポリマーが架橋することにより重合度が更に上昇することをその原因としている。混合物を塗布する方法としては、ガラス、アルミ、ステンレス等の基板上に、ドクターブレード、ローラーコーティング、バーコーダ等を使用して塗布する方法が挙げられる。電離性放射線には、紫外線(UV)等の活性光線が含まれる。

【0028】なお、両ポリマーに最適な温度とは、下限はフッ素系ポリマーを含む溶媒が固化し始める温度であり、上限はエーテル系ポリマーの分解又は熱重合が起こらない温度を意味する。更に、高分子固体電解質を成膜する際に用いる基板、型板或いは密封容器もあらかじめ上記の最適な温度にしておくことが好ましい。また、得られた高分子固体電解質は必要に応じ有機溶媒を真空或いは常圧で乾燥除去してもよい。

【0029】本発明の高分子固体電解質は、一次電池、二次電池等のいかなる電池にも使用することができる。また、全固体の一次及び二次電池に使用することが好ましい。この内、全固体の二次電池に使用することが好ましい。例えば、以下の如き構成の全固体の二次電池に使用することができる。全固体の二次電池の正極は、正極活性物質、導電材、接着剤、金属塩を含むイオン導電性高分子固体電解質から構成される複合正極が正極集電体に担持されたものを使用することができる。

【0030】正極活性物質としては、特に限定されず、例えば、コバルト、ニッケル、バナジウム、マンガン及びニオブ等の金属を少なくとも1種含有する金属酸化物が挙げられる。特に、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウムマンガン複合酸化物が好ましい。また、その他には、二硫化チタン、二硫化

モリブデン等のカルコゲン化合物や、ポリピロール、ポリアニリン等の電子導電性高分子化合物等も使用することができる。

【0031】導電材としては、特に限定されず、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック等の炭素類や、黒鉛粉末(天然黒鉛、人造黒鉛)、金属粉末、金属繊維等が挙げられる。接着材としては、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー等のポリオレフィン系ポリマー、スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。

【0032】金属塩を含むイオン導電性高分子固体電解質には、本発明の高分子固体電解質を使用することができる。集電体としては、特に限定されず、金属単体、合金、炭素等が用いられる。例えば、チタン、アルミニウム、ステンレス鋼等を使用できる。次に、全固体の二次電池の負極は、負極活性物質、接着剤、金属塩を含むイオン導電性高分子電解質から構成される複合負極が負極集電体に担持されたものを使用することができる。

【0033】負極活性物質としては、特に限定されないが、リチウム、リチウム合金及び/又はリチウムを吸蔵・放出可能な物質を用いることが好ましい。例えば、リチウム金属、リチウム/アルミ合金、リチウム/スズ合金、リチウム/鉛合金、ウッド合金等リチウム合金類、更に電気化学的にリチウムイオンをドープ・脱ドープできる物質、例えば、導電性高分子(ポリアセチレン、ポリオフェン、ポリパラフェニレン等)、熱分解炭素、触媒の存在下で気相熱分解された熱分解炭素、ピッチ、コーカス、タール等から焼成した炭素、セルロース、フェノール樹脂等の高分子より焼成した炭素等や、リチウムイオンのインターカレーション/デインターカレーションの可能な黒鉛(天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等)、リチウムイオンをドープ・脱ドープできる無機化合物(WO₂、MoO₂等)等の物質単独或いはこれらの複合体を用いることができる。

【0034】接着材としては、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエンターポリマー等のポリオレフィン系ポリマー、スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。金属塩を含むイオン導電性高分子電解質には、本発明の高分子固体電解質を使用することができる。

【0035】集電体としては、特に限定されず、金属単体、合金等が用いられる。例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼等が挙げられる。ここで電池の形状は、特に限定されず、コイン、ボタン、シート、円筒、角等いずれにも適用できる。本発明の構成を採用することにより、リチウム金属或いはリチウムを吸蔵又は挿入しうる炭素材料等に対して安定で、広い温度範囲にわたって優れた

イオン伝導度及び安定性を示す高分子固体電解質を得ることが可能となる。

【0036】更に、電池において高分子固体電解質の機械的強度が高くなると、電池作製時及び充放電時に生じる圧力による電解質の破損の影響がなくなる。これにより、イオン伝導体の膜厚をかなり薄くすることができ、なおかつセパレーターとしての機能を十分に果たすことができるので、液体電解質を用いた電池のようにあえてポリエチレン製不織布等を電極間に挟む必要性がなくなる。また膜厚の薄い高分子固体電解質はその分だけ電解質に生じる抵抗を抑えることができる。

【0037】更に電池を作製する際には、一定の容積内に全素子を収める必要がある。このときにより薄い高分子固体電解質を用いると、この電解質が占める容積を抑えられる。したがって、相対的に電極の活物質の容積を大きくすることができ、電池エネルギー密度を大きくすることができる。本発明の高分子固体電解質は機械的強度が大きいので、電池性能も向上させることができる。

【0038】以上のことから、本発明の高分子固体電解質によれば、高エネルギー密度で、広い温度範囲で優れた特性を持ち、繰り返し充放電寿命が長い全固体電池を提供することが可能となる。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例により発明を具体的に説明する。なお、実施例及び比較例において、イオン伝導度及び機械的引っ張り強度は次のように測定した。

(イオン伝導度) 測定する試料の両サイドをニッケルのプロッキング電極で挟み、交流複素インピーダンス法により、20°Cにおけるイオン伝導度を測定した。

(機械的引っ張り強度) 引っ張り強度試験機にて、既知の大きさをもつ測定試料の両端を挟んで、およそ5cm/分の低速で引っ張ってゆき、その試料が切れた時点における荷重を測定した。

【0040】実施例1～3

過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたプロピレンカーボネート溶液100重量部に、重量平均分子量約30万のポリフッ化ビニリデン6.7重量部を、約120°Cの温度の下で十分溶解させた。得られた溶液の温度を約105°Cまで下げ、その中に重量平均分子量約5千のエーテル系ポリマー(ポリエチレンオキシドジアクリレート)を26.7重量部添加し、攪拌することにより混合した。この溶液を型板上に流し込み、UV照射してエーテル系ポリマーを架橋させることにより実施例1の高分子固体電解質を得た。

【0041】ポリフッ化ビニリデン13.3重量部及びエーテル系ポリマー20.0重量部(実施例2)、ポリフッ化ビニリデン16.7重量部及びエーテル系ポリマー16.7重量部(実施例3)とすること以外は、実施例1と同様の方法で、高分子固体電解質を得た。上記実施例1～3の高分子固体電解質のポリフッ化ビニリデン

の添加量に対するイオン伝導度と機械的引っ張り強度の関係を図1に示す。

【0042】また、実施例1～3の高分子固体電解質は破壊しない程度まで圧力をかけてもプロピレンカーボネート(非水溶液)が浸み出さなかった。更に、上記実施例1～3の高分子固体電解質を金属リチウムと接合して30日間保持したが、高分子固体電解質及びリチウム金属に化学的変化はみられなかった。従って、金属リチウムとの化学的安定性に優れていることがわかった。

【0043】比較例1

過塩素酸リチウムを1モル/リットル濃度で溶解させたプロピレンカーボネート溶液100重量部に、重量平均分子量約5千のエーテル系ポリマー(ポリエチレンオキシドジアクリレート)33重量部を添加し、攪拌することにより混合した。この溶液を型板上に流し込み、UV照射して架橋させることにより高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質のイオン伝導度と機械的引っ張り強度の関係を図1に示す。

【0044】図1より、ポリフッ化ビニリデンの添加量が増えるごとに機械的引っ張り強度が上昇していることがわかる。また、ポリフッ化ビニリデンの添加量を増やしても、イオン伝導度は殆ど変化しないことがわかる。従って、ポリフッ化ビニリデンの添加により、イオン伝導度を変化させることなく機械的引っ張り強度を向上させることができる。

【0045】比較例2

過塩素酸リチウムを1モル/リットル濃度で溶解させたプロピレンカーボネート溶液100重量部に、重量平均分子量約30万のポリフッ化ビニリデン33重量部を、120～130°Cの温度の下で十分溶解させた。得られた溶液を型板上に流し込み自然冷却することにより高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質は軽く圧力をかけるだけで液の浸み出しが生じた。そのため、電池用の高分子固体電解質として使用することは不可能であった。

【0046】比較例3

重量平均分子量2.2万のポリビニルアルコール100重量部と重量平均分子量50万のポリエチレンオキシド100重量部の混合物をプレス加工して膜厚0.5mmのフィルムを形成した。このフィルムを過塩素酸リチウムが1モル/リットル濃度に溶解したプロピレンカーボネート溶液に50°Cで24時間浸漬した。この後、フィルムを乾燥することにより高分子固体電解質を得た。このフィルムと金属リチウムとを接合して10日間保持したところ金属リチウムが化学的反応により変化しているのが見られた。

【0047】以上の実施例1～3及び比較例1～3により、本発明によれば、高いイオン伝導度をもち、なおかつ機械的強度に優れた高分子固体電解質が得られ、化学的或いは電気化学的安定性及び長期信頼性にも優れてい

ることがわかった。更に、エーテル系ポリマーとして網状架橋体ポリマーを用いると製造が非常に容易であり、機械的強度も十分に維持することができた。また、溶媒100重量部に対してポリマーの重量比が30重量部程度というような多量の有機溶媒を含有しても液の浸み出しが起らなかった。そのため電気化学素子、特に電池において内部抵抗を低下でき、かつ、信頼性も向上させることができた。

【0048】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質は、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを構成成分とするエーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーとの混合ポリマーからなる。従って、優れたイオン伝導性を保ちつつ機械的強度を向上させることができる。更に、本発明の高分子固体電解質を用いた電池は、薄型で内部抵抗が小

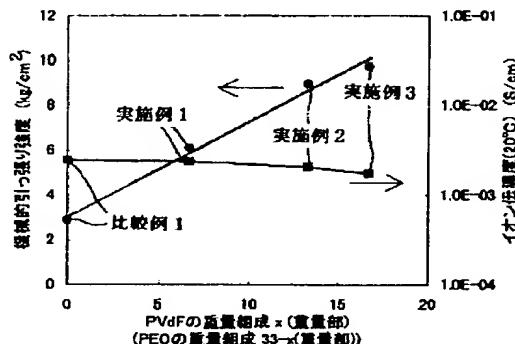
さく、化学的或いは電気化学的安定性及び長期信頼性に優れている。

【0049】更に、この混合ポリマーに非水溶液を含有させることにより、より実用性に優れたイオン伝導度をもつ高分子固体電解質を得ることができ、しかも十分な機械的強度も維持することができる。また、この電解質の製造方法はエーテル系ポリマーとフッ素系ポリマーを混合し、電離性放射線を照射するだけであり、特に共重合体にする必要はないため簡単な工程で容易に作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ポリフッ化ビニリデンの添加量に対するイオン伝導度と機械的引張り強度の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 渕 和明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内

11-035765A

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a solid polymer electrolyte and its manufacture method. Furthermore, this invention relates to the solid polymer electrolyte excellent in ionic conductivity and the mechanical strength, and its manufacture method in detail. It is suitable for the solid polymer electrolyte of this invention to use it for the rechargeable battery which has an electrochemistry element, especially high-energy densities, such as a cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] With the miniaturization of electronic equipment, information machines and equipment, etc., and carrying-izing, it is lightweight and research and development of the rechargeable battery of the high voltage are progressing. A metal lithium secondary battery is lightweight especially, and since it has high-energy density, promising ** is carried out very much as a power supply of the aforementioned device recently. The nonaqueous electrolyte which dissolved the metal lithium as a negative electrode and generally dissolved lithium salt as an electrolyte is used for the lithium secondary battery.

[0003] However, if a charge-and-discharge cycle is repeated, the crystal (dendrite) of arborescence generating and causing degradation of an internal short circuit or a cycle property on a metal lithium, is known for the above-mentioned metal lithium secondary battery. Then, as a substitute of the negative electrode which consists of a metal lithium, a carbon material etc. is made into host material, the rechargeable lithium-ion battery using the negative electrode using the insertion elimination reaction of a lithium ion attracts attention, and it is actually used. This rechargeable lithium-ion battery is excellent in a cycle property or reliability, although the geometric capacity of a negative electrode is low compared with a metal lithium secondary battery.

[0004] On the other hand, generally as for the lithium secondary battery (a metal lithium secondary battery and a rechargeable lithium-ion battery are included), the organic electrolytic solution is used as an electrolyte. However, further, since the organic electrolytic solution contains the problem of reliability, such as degradation of the cell by the liquid spill to the cell exterior, volatilization of a solvent, elution of electrode material, etc., and an inflammable organic solvent, the electrolyte of a liquid has risk of igniting from a liquid spill.

[0005] Then, the cell using the solid electrolyte which consists of inorganic material without the liquid spill to the cell exterior or polymeric materials is expected. Especially the solid electrolyte (a solid polymer electrolyte is called hereafter) that consists of polymeric materials is comparatively easy to manufacture, and its cost is cheap, and it has the feature of being lightweight, the top. Therefore, since a solid polymer electrolyte can offer all the solid-state type cells excellent in the versatility of thin shape processing and a configuration, it attracts attention.

[0006] However, although this solid polymer electrolyte is excellent in safety, compared with the organic electrolytic solution of the former [ion conductivity], very low one poses a problem. Now, many macromolecules in which the solid polymer electrolyte contained polyether system polymer, such as a polyethylene oxide and a polypropylene oxide, are used. For example, since the straight chain-like macromolecule of a polyethylene oxide or a polypropylene oxide is a crystalline polymer, although the solid polymer electrolyte which consists of these macromolecules and an electrolyte salt has good ion conductivity in an elevated temperature, in ordinary temperature and the temperature not more than it, ion conductivity becomes quite low.

[0007] In order to solve the problem of an ion conductivity fall, using the amorphous-ized polymer which a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, etc. are made to turn formlessly by the tandem type or constructing a bridge reticulated, and is obtained is known. However, compared with the organic electrolytic solution, these amorphous-ized polymer has low ionic conductivity, and is hard to be referred to as having sufficient ion conductivity in ordinary temperature and the temperature not more than it.

[0008] Then, the above-mentioned ion conductivity polymer is made to contain an organic solvent to the grade not oozing out that ion conductivity should be improved further, or thin film-ization is made that resistance of the whole ion conductor should be made low. All the solid-state type cells that used these solid polymer electrolytes become possible [stopping internal resistance]. However, a mechanical strength becomes very weak although the above polymer made to construct a bridge reticulated is excellent in ion conductivity as a solid polymer electrolyte. In case it is used for a cell as a result, the problem that a solid polymer electrolyte is damaged with the pressure to the solid polymer electrolyte built at the time of cell creation and charge and discharge will newly be produced.

[0009] In order to solve this problem, various solid polymer electrolytes are proposed. For example, the complex which infiltrated solid polymer electrolytes, such as a polyethylene oxide, into the macromolecule porous membrane which consists of a polycarbonate, a polyvinyl chloride, etc. is mentioned to JP,63-102104,A. Moreover, the complex which distributed the particle which consists of the insulating matter or ion conductivity matter, such as glass and ceramics, in the solid polymer electrolyte is

mentioned to JP,8-148163,A. Furthermore, the copolymer obtained from the mixed polymer of polyvinyl alcohol and a polyethylene oxide, and vinyl alcohol and ethylene oxide is mentioned to JP,6-140051,A or JP,6-150941,A.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these solid polymer electrolytes have the following problems. First, in order that the electrolyte component from which the complex of a macromolecule porous membrane and a solid polymer electrolyte serves as a basis of ionic conduction may decrease, as an ion conductor, resistance becomes large. Therefore, when a cell was produced, there was a possibility of producing the fall of cell capacity, increase of internal resistance, etc.

[0011] Moreover, in order to produce a solid-polymer-electrolyte film uniformly, the process which arranges the particle diameter of the particle to distribute etc. was needed separately, and cost was required for the complex which distributed particles, such as high glass of a mechanical strength, and ceramics, etc. in the solid polymer electrolyte. Furthermore, the solid polymer electrolyte which consists of a copolymer obtained from the mixed polymer of polyvinyl alcohol and a polyethylene oxide, and vinyl alcohol and ethylene oxide is good about ion conductivity and a mechanical strength. However, when it uses for eye an activity hatchet, a metal lithium cell, or a lithium ion battery to a lithium, it is difficult for the hydroxyl group in polyvinyl alcohol for the reaction of a lithium and a hydroxyl group to occur and to make polyvinyl alcohol exist stably in a cell.

Therefore, the electrode with this solid polymer electrolyte had a problem in stability and the cycle property.

[0012]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned trouble should be solved, as a result of inquiring wholeheartedly, the artificer of this invention etc. found out that a trouble was solvable by the following methods, and resulted in this invention. In this way, according to this invention, the solid polymer electrolyte characterized by making the mixed polymer of the ether system polymer and fluorine system polymer which make a constituent ethylene oxide, propylene oxides, or these both contain a metal salt is offered.

[0013] Moreover, it is made to solidify by irradiating an ionizing radiation, dissolving a metal salt and fluorine system polymer in an organic solvent, mixing the ether system polymer which makes a constituent ethylene oxide, propylene oxides, or these both at the optimal temperature in the obtained solution, and maintaining the temperature into mixture according to this invention, and the manufacture method of the solid polymer electrolyte characterized by removing an organic solvent by request is offered.

[0014]

[Embodiments of the Invention] The solid polymer electrolyte in this invention consists of a nonaqueous solution according to the ether system polymer which makes a constituent ethylene oxide, propylene oxides, or these both, fluorine system polymer and a metal salt, and the need. The ether system polymer used by this invention will not be limited especially if it is the polymer which contains ethylene oxide and/or a propylene oxide in a constituent. For example, the copolymer (any of a block and a random copolymer are sufficient) of a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, a polyethylene oxide, the mixture of a polypropylene oxide and ethylene oxide, and a propylene oxide is mentioned. Furthermore, about 100 to 10000 low molecular weight, the tandem-type polymer which combined the ethylene oxide and/or the propylene oxide of about 100 to 1000 molecular weight as a side chain preferably, the polymer (it is also hereafter called reticulated bridge formation object polymer) which constructed the bridge reticulated in the thing with the structure of ethylene oxide and/or a propylene oxide are mentioned to the principal chain which consists of a polysiloxane, poly force FAZEN, etc.

[0015] It is desirable to use reticulated bridge formation object polymer with the structure of a polyethylene oxide and/or a polypropylene oxide as ether system polymer especially in this invention. For example, if, as for 200,000 or more polyethylene oxides or a polypropylene oxide, weight average molecular weight applies 50-degree C heat in a nonaqueous solution (for example, carbonate system solvent), it is known that viscosity will rise rapidly. However, a certain amount of heat for dissolving fluorine system polymer is required of one side in a carbonate system solvent. Therefore, it is difficult to obtain the mixed polymer with which fluorine system polymer and the above-mentioned amount polymer of macromolecules were mixed uniformly. Therefore, it is desirable to use the ether system polymer to which the above change is not notably seen even if it applies required heat, and decomposition does not take place, either. That is, as for the ether system polymer in the time of mixing with fluorine system polymer in a carbonate system solvent, it is desirable that it is low molecular weight. The ranges of the weight average molecular weight of this polymer are 1000-50000 more preferably.

[0016] Furthermore, you may solidify ether system polymer by meanses, such as irradiation of an ionizing radiation. You may perform this solidification by making for example, ether system polymer construct a bridge, and increasing molecular weight. In addition, it is desirable to perform it, after applying solidification on a base material so that a solid polymer electrolyte may become a desired configuration for example. Moreover, even if it has the mechanical strength which was excellent by using this ether system polymer as a reticulated bridge formation object and makes most quantity of a nonaqueous solution contain, the effusion of a nonaqueous solution can be prevented. Therefore, since the ionic conductivity excellent also in ordinary temperature can be made to give a solid polymer electrolyte, it is desirable. Therefore, it is desirable to use reticulated bridge formation object polymer with the structure of a polyethylene oxide and/or a polypropylene oxide as ether system polymer as stated also above.

[0017] The fluorine system polymer used by this invention will not be limited especially if it is the polymer in the temperature requirement from which it dissolves in a specific organic solvent, and meltable temperature does not produce a rapid chemical change according ether system polymer to decomposition or a polymerization. For example, homopolymers, such as a polyvinylidene fluoride, the poly fluoride vinyl, a polytetrafluoroethylene, and poly hexafluoropropylene, are mentioned. Furthermore, the polymer to which copolymerization, ternary polymerization, etc. carried out two or more sorts of monomers

chosen from a fluoride vinylidene, a fluoride vinyl, a tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, etc. is also contained. In this invention, solubility with an organic solvent and composite nature with a metal salt have a desirable polyvinylidene fluoride especially from a good thing. Furthermore, the mechanical strength of polymer has the high range of 10,000-1 million, and since it is easy to dissolve also in a solvent, the weight average molecular weight of a polyvinylidene fluoride is desirable. The ranges especially of desirable weight average molecular weight are 100,000-500,000.

[0018] Fluorine system polymer has [the weight composition of ether system polymer and fluorine system polymer] the desirable 10 - 100 weight section to the ether system polymer 100 weight section. It is not desirable, in order that a mechanical strength will not fully be obtained if there is less fluorine system polymer than 10 weight sections, and ion conductivity may carry out a remarkable fall on the other hand, if [than the 100 weight sections] more. The metal salt used for this invention will not be limited especially if it is the metal salt which can be used as an electrolyte of a cell. For example, a lithium perchlorate (LiClO₄), a 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium (LiPF₆), Hoe lithium fluoride (LiBF₄), a trifluoromethane sulfonic-acid lithium (LiCF₃SO₃), The lithium salt of screw (trifluoromethylsulfonyl) imide (Li(CF₃SO₂)₂N), The lithium salt of a tris (trifluoromethylsulfonyl) methide (Li(CF₃SO₂)₃C), A sodium perchlorate (NaClO₄), HOUFUTSU-ized sodium (NaBF₄), a magnesium perchlorate (Mg₂(ClO₄)), HOUFUTSU-ized magnesium (Mg₂(BF₄)), etc. are mentioned. These can mix and use one sort or two sorts or more.

[0019] The weight composition of the above-mentioned metal salt has the desirable 5 - 100 weight section to the mixed polymer 100 weight section. If there are few metal salts than 5 weight sections, since there is little carrier ion in a solid electrolyte and ionic conductivity will become small, since the crystallinity of the polymer in ordinary temperature will become quite high by the rise of a glass transition point on the other hand while a metal salt is not fully dissociated if [than the 100 weight sections] more, it is not desirable preferably.

[0020] It is desirable to include a nonaqueous solution in the above-mentioned mixed polymer from a viewpoint which realizes ionic conductivity excellent in practicality. As a nonaqueous solution, for example Ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), High dielectric constant solvents, such as butylene carbonate (BC), gamma-butyrolactone (BL), and gamma-valerolactone (VL), 1, 2-dimethoxyethane (DME), ethoxy methoxyethane (EME), 1, 2-diethoxy ethane (DEE), dimethyl carbonate (DMC), Hypoviscosity solvents, such as ethyl methyl carbonate (EMC), diethyl carbonate (DEC), a tetrahydrofuran (THF), 2-methyl tetrahydrofuran (2MeTHF), and a dioxane (DO), are mentioned. These can mix and use one sort or two sorts or more. Since mixing and using the annular carbonate and the hypoviscosity solvent which are especially a high dielectric constant solvent with a desired mixing ratio can make ionic conductivity high, it is desirable. Since independent or the influence which using a mixed solvent has on environment of propylene carbonate and/or ethylene carbonate can be reduced as a high dielectric constant solvent, it is desirable.

[0021] Moreover, a chain-like carbonate system solvent like dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), and diethyl carbonate (DEC) also in a hypoviscosity solvent is desirable. A chain-like carbonate system solvent is because stability is good to the carbon with which the metal lithium or the lithium ion was inserted when a solid polymer electrolyte is used as an electrolyte of all solid state batteries.

[0022] As for a nonaqueous solution, it is desirable to add so that 0.001-5.0 mols / of concentration of a metal salt may become the range of 0.05-2.0 mols/l. preferably 1. It is not desirable in order for a metal salt not to dissociate if 1. is preferably exceeded in 5.0 mols /, since ionic conductivity will become small with shortage of carrier ion if fewer in 0.001 mols / than 1., but to make ionic conductivity fall.

[0023] Furthermore, it is desirable that the weight composition of mixed polymer is the 30 - 100 weight section to the nonaqueous-solution 100 weight section. If there are few components of mixed polymer than 30 weight sections, it is difficult for the effusion of a nonaqueous solution to arise and to form the solid polymer electrolyte of a desired configuration. Moreover, there is a possibility that sufficient mechanical strength may not be obtained though it is able to form. Moreover, if there are more components of mixed polymer than the 100 weight sections, since the effect of obtaining the ionic conductivity which was excellent by making a nonaqueous solution containing will be lost, it is not desirable.

[0024] The manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention is explained below. First, fluorine system polymer and a metal salt are dissolved into the organic solvent which can dissolve fluorine system polymer and a metal salt. Here, when it is hard to dissolve fluorine system polymer and a metal salt in ordinary temperature, dissolving enough is desirable by heating.

[0025] A suitable quantity of the metal salt of the organic solvent with meltable fluorine system polymer is also meltable, and even if it carries out a temperature up to the temperature which fluorine system polymer dissolves, it seldom volatilizes, but as for after film production, it is still more desirable to use an easily removable organic solvent. Specifically, an acetonitrile besides the above-mentioned nonaqueous solution, an acetone, a dimethylformamide, a dimethylacetamide, an acetylacetone, a cyclohexanone, an ethyl methyl ketone, dimethylamino propylamine, a hexamethylphosphoramide, jetty RUREN triamine, etc. are mentioned. Moreover, when producing the solid polymer electrolyte containing the nonaqueous solution, it is desirable that the organic solvent which may dissolve fluorine system polymer and a metal salt is either of the above-mentioned nonaqueous solutions. It is desirable to use a stable solvent to an electrode especially.

[0026] Moreover, you may add a photopolymerization initiator to an organic solvent for solidification by the next ionizing radiation. As a photopolymerization initiator, carbonyl compounds, such as benzoyls, a sulfur compound, onium salts, etc. are mentioned. As for a photopolymerization initiator, it is desirable to carry out 0.1-5.0 weight section use to the ether system polymer 100 weight section. Then, it controls to the optimal temperature for both polymer, and ether system polymer is mixed. It is desirable to perform this mixture quickly.

[0027] This mixture is poured on an application or a template or into a hermetically sealed enclosure on a substrate, and a solid polymer electrolyte can be manufactured by irradiating an ionizing radiation under the above-mentioned optimum temperature, and solidifying mixture. Solidification of mixture is considered as the cause that polymerization degree rises further here, when ether system polymer constructs a bridge. The method of applying on substrates, such as glass, aluminum, and stainless steel, as a method of applying mixture using a doctor blade, roller coating, a bar coder, etc. is mentioned. Activity beams of light, such as ultraviolet rays (UV), are contained in an ionizing radiation.

[0028] In addition, the optimal temperature for both polymer is temperature to which the solvent containing fluorine system polymer does not begin to solidify a minimum, and an upper limit means the temperature to which decomposition or the thermal polymerization of ether system polymer does not happen. Furthermore, it is desirable to also make beforehand into the optimal above-mentioned temperature the substrate and template which are used in case a solid polymer electrolyte is formed, or a hermetically sealed enclosure. Moreover, the obtained solid polymer electrolyte may carry out dryness removal of the organic solvent by the vacuum or the ordinary pressure if needed.

[0029] The solid polymer electrolyte of this invention can be used for any cells, such as a primary cell and a rechargeable battery. Moreover, it is desirable to use it for primary [of all solid-states] and a rechargeable battery. Among this, it is desirable to use it for the rechargeable battery of all solid-states. For example, it can be used for the rechargeable battery of all the solid-states of the composition like a less or equal. That with which the compound positive electrode which consists of ion conductive polymer solid electrolytes containing a positive active material, electric conduction material, a binder, and a metal salt was supported by the positive-electrode charge collector can be used for the positive electrode of the rechargeable battery of all solid-states.

[0030] The metallic oxide which is not limited, for example, contains at least one sort of metals, such as cobalt, nickel, vanadium, manganese, and niobium, especially as a positive active material is mentioned. Especially, a lithium content cobalt oxide, a lithium content nickel oxide, and a lithium manganese multiple oxide are desirable. Moreover, electronic conductive polymer compounds, such as chalcogen compounds, such as 2 titanium sulfides and molybdenum disulfide, and polypyrrole, the poly aniline, etc. can be used for others.

[0031] Especially as electric conduction material, it is not limited, for example, carbon, such as carbon black, acetylene black, and KETCHIEN black, a graphite powder (a natural graphite, artificial graphite), a metal powder, a metal fiber, etc. are mentioned. Especially as binding material, it is not limited but polyolefine system polymer, such as fluorine system polymer, such as a polytetrafluoroethylene and a polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, and an ethylene-propylene-diene terpolymer, styrene butadiene rubber, etc. are mentioned.

[0032] The solid polymer electrolyte of this invention can be used for the ion conductive polymer solid electrolyte containing a metal salt. Especially as a charge collector, it is not limited but a metal simple substance, an alloy, carbon, etc. are used. For example, titanium, aluminum, stainless steel, etc. can be used. Next, that with which the compound negative electrode which consists of ion conductive polymer electrolytes containing a negative-electrode active material, a binder, and a metal salt was supported by the negative-electrode charge collector can be used for the negative electrode of the rechargeable battery of all solid-states.

[0033] Especially as a negative-electrode active material, although not limited, it is desirable to use the matter which can emit occlusion and] a lithium, a lithium alloy, and/or a lithium. For example, a lithium metal, a lithium/aluminum containing alloy, a lithium / tin alloy, Lithium alloys, such as a lithium/lead alloy, and a Wood metal, the matter which can carry out the dope and ** dope of the lithium ion still more nearly electrochemically, For example, a conductive polymer (a polyacetylene, the poly thiophene, poly para-phenylene, etc.), A pyrolytic carbon, the pyrolytic carbon by which gaseous-phase pyrolysis was carried out under existence of a catalyst, a pitch, The carbon calcinated from macromolecules, such as carbon calcinated from corks, tar, etc., a cellulose, and phenol resin Matter independent or these complex, such as an inorganic compound (WO₂, MoO₂ grade) which can carry out the dope and ** dope of the possible graphites (a natural graphite, an artificial graphite, expanded graphite, etc.) of the intercalation / day intercalation of a lithium ion and the lithium ion, can be used.

[0034] Especially as binding material, it is not limited but polyolefine system polymer, such as fluorine system polymer, such as a polytetrafluoroethylene and a polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, and an ethylene-propylene-diene terpolymer, styrene butadiene rubber, etc. are mentioned. The solid polymer electrolyte of this invention can be used for the ion conductive polymer electrolyte containing a metal salt.

[0035] Especially as a charge collector, it is not limited but a metal simple substance, an alloy, etc. are used. For example, copper, nickel, stainless steel, etc. are mentioned. Especially the configuration of a cell is not limited but can apply coin, a button, a sheet, a cylinder, an angle, etc. to all here. By adopting the composition of this invention, it becomes possible to obtain the solid polymer electrolyte which shows the ionic conductivity and stability which were stable to occlusion or the carbon material which can be inserted, and were excellent over the latus temperature requirement in the lithium metal or the lithium.

[0036] Furthermore, if the mechanical strength of a solid polymer electrolyte becomes high in a cell, the influence of breakage of the electrolyte by the pressure produced at the time of cell production and charge and discharge will be lost. thereby -- the thickness of an ion conductor -- rather -- thin -- it can carry out -- in addition -- and fully achieving the function as a separator, or since it can do, the need of daring insert non-[made from polyethylene] **** etc. into inter-electrode like the cell using the liquid electrolyte is lost. Moreover, the thin solid polymer electrolyte of thickness can suppress the resistance which produces only the part in an electrolyte.

[0037] Furthermore, in case a cell is produced, it is necessary to store all elements in fixed capacity. If a thin solid polymer electrolyte is used by this time, the capacity which this electrolyte occupies can be stopped. Therefore, it is ***** to be able to

enlarge capacity of the active material of an electrode relatively and to enlarge a cell energy density. Since the mechanical strength is large, a cell performance can also raise the solid polymer electrolyte of this invention.

[0038] According to the solid polymer electrolyte of this invention, it has the property excellent in the latus temperature requirement by high-energy density, and a repeat charge-and-discharge life becomes possible [offering all long solid state batteries] from the above thing.

[0039]

[Example] Hereafter, an example and the example of comparison explain invention concretely. In addition, in the example and the example of comparison, ionic conductivity and mechanical tensile strength were measured as follows.

(Ionic conductivity) Both the sides of the sample to measure were inserted by the blocking electrode of nickel, and the ionic conductivity in 20 degrees C was measured by the alternating current complex impedance method.

(Mechanical tensile strength) It faced across the ends of the measurement sample which has a known size with a tensile strength testing machine, and pulled at about 5cm low speed for /, and the load at the time of going out the sample was measured.

[0040] The polyvinylidene-fluoride 6.7 weight section of weight average molecular weight 300,000 [about] was enough dissolved in the propylene carbonate solution 100 weight section in which an example 1 - 3 lithium perchlorates were dissolved by the concentration of one mol/l. under about 120-degree C temperature. The temperature of the obtained solution was lowered to about 105 degrees C, and it mixed by carrying out 26.7 weight sections addition and stirring the ether system polymer (polyethylene-oxide diacrylate) of weight average molecular weight 5000 [about] in it. The solid polymer electrolyte of an example 1 was obtained by slushing this solution on a template, carrying out UV irradiation, and making ether system polymer construct a bridge. (rosolive)

[0041] Except considering as the polyvinylidene-fluoride 13.3 weight section and the ether system polymer 20.0 weight section (example 2), the polyvinylidene-fluoride 16.7 weight section, and the ether system polymer 16.7 weight section (example 3), it is the same method as an example 1, and the solid polymer electrolyte was obtained. The relation between ionic conductivity and mechanical tensile strength in the addition of the polyvinylidene fluoride of the solid polymer electrolyte of the above-mentioned examples 1-3 is shown in drawing 1.

[0042] Moreover, even if the solid polymer electrolyte of examples 1-3 put the pressure to the grade which is not destroyed, propylene carbonate (nonaqueous solution) did not ooze out. Furthermore, chemical change was not seen by a solid polymer electrolyte and the lithium metal, although it joined to the metal lithium and the solid polymer electrolyte of the above-mentioned examples 1-3 was held for 30 days. Therefore, it turns out that it excels in chemical stability with a metal lithium.

[0043] It mixed by adding and stirring the ether system polymer (polyethylene-oxide diacrylate) 33 weight section of weight average molecular weight 5000 [about] in the propylene carbonate solution 100 weight section in which the example of comparison 1 lithium perchlorate was dissolved by one-mol [l.] concentration. The solid polymer electrolyte was obtained by slushing and carrying out the UV irradiation of this solution, and making it construct a bridge on a template. The relation between the ionic conductivity of this solid polymer electrolyte and mechanical tensile strength is shown in drawing 1.

[0044] Drawing 1 shows that mechanical tensile strength is rising, whenever the addition of a polyvinylidene fluoride increases. Moreover, even if it increases the addition of a polyvinylidene fluoride, it turns out that ionic conductivity hardly changes. Therefore, mechanical tensile strength can be raised by addition of a polyvinylidene fluoride, without changing ionic conductivity.

[0045] The polyvinylidene-fluoride 33 weight section of weight average molecular weight 300,000 [about] was enough dissolved in the propylene carbonate solution 100 weight section in which the example of comparison 2 lithium perchlorate was dissolved by one-mol [l.] concentration under 120-130-degree C temperature. The solid polymer electrolyte was obtained by slushing the obtained solution on a template and cooling naturally. The effusion of liquid produced this solid polymer electrolyte only by putting a pressure lightly. Therefore, it was impossible to have used it as a solid polymer electrolyte for cells.

[0046] Press working of sheet metal of the mixture of the polyvinyl alcohol 100 weight section of example of comparison 3 weight-average-molecular-weight 22,000 and the polyethylene-oxide 100 weight section of weight average molecular weight 500,000 was carried out, and the film of 0.5mm of thickness was formed. It flooded with the propylene carbonate solution with which the lithium perchlorate dissolved this film in one-mol [l.] concentration at 50 degrees C for 24 hours. Then, the solid polymer electrolyte was obtained by drying a film. When this film and the metal lithium were joined and having been held for ten days, the metal lithium was seen changing with chemical reactions.

[0047] according to this invention by the above examples 1-3 and examples 1-3 of comparison -- high ionic conductivity -- having -- in addition -- and the solid polymer electrolyte excellent in the mechanical strength was obtained, and it turns out chemical or that it excels also in reliability electrochemical stability and over a long period of time Furthermore, if reticulated bridge formation object polymer is used as ether system polymer, manufacture is very easy, and the mechanical strength was also fully able to be maintained. Moreover, even if it contained a lot of organic solvents which the weight ratio of polymer calls 30 weight sections grade to the solvent 100 weight section, the effusion of liquid did not happen. Therefore, internal resistance could be fallen in the electrochemistry element, especially the cell, and reliability was also able to be raised.

[0048]

[Effect of the Invention] The solid polymer electrolyte of this invention consists of mixed polymer of the ether system polymer and fluorine system polymer which make ethylene oxide and/or a propylene oxide a constituent. Therefore, a mechanical strength can be raised, maintaining the outstanding ion conductivity. Furthermore, the cell using the solid polymer electrolyte of this invention has small internal resistance at a thin shape, and is excellent in reliability chemical or electrochemical stability and over a long period of time.

[0049] Furthermore, by making this mixed polymer contain a nonaqueous solution, a solid polymer electrolyte with the ionic conductivity which was more excellent in practicality can be obtained, and, moreover, sufficient mechanical strength can also be maintained. Moreover, the manufacture method of this electrolyte mixes ether system polymer and fluorine system polymer, only irradiates an ionizing radiation, and since it is not necessary to make it especially a copolymer, it is easily producible at an easy process.

[Translation done.]